

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia sino al 18 settembre 1904.

Matematica. — Sulle equazioni di Moutard con gruppi di soluzioni quadratiche. Nota del Socio LUIGI BIANCHI.

1. Diciamo equazione di Moutard un'equazione a derivate parziali del 2° ordine del tipo

$$(1) \quad \frac{\partial^2 \theta}{\partial u \partial v} = M \theta,$$

dove M è una funzione assegnata delle due variabili indipendenti u, v .

È nota la generale *trasformazione di Moutard*, colla quale, mediante una soluzione particolare R della equazione (1), questa si trasforma nella equazione di Montard contigua

$$(2) \quad \frac{\partial^2 \bar{\theta}}{\partial u \partial v} = \bar{M} \bar{\theta},$$

con

$$\bar{M} = R \frac{\partial^2}{\partial u \partial v} \left(\frac{1}{R} \right).$$

Si passa da una soluzione θ della (1) alla corrispondente $\bar{\theta}$ della (2) con una quadratura secondo le formole

$$(3) \quad \frac{\partial(\bar{\theta} + \theta)}{\partial u} = (\theta - \bar{\theta}) \frac{\partial \log R}{\partial u}, \quad \frac{\partial(\bar{\theta} - \theta)}{\partial u} = -(\theta + \bar{\theta}) \frac{\partial \log R}{\partial v},$$

sicchè data θ la $\bar{\theta}$ contiene ancora una costante arbitraria.

Prendiamo ora un numero qualunque > 1 diciamo $n + 1$, di soluzioni

$$\theta_0, \theta_1, \theta_2 \dots \theta_n$$

della (1) e siano

$$\bar{\theta}_0, \bar{\theta}_1, \bar{\theta}_2 \dots \bar{\theta}_n$$

le corrispondenti soluzioni della (2), ciascuna fissata col fissare il valore della costante arbitraria contenutavi. Noi ci proponiamo ora di risolvere la questione seguente:

Può accadere che la trasformazione di Moutard conservi la somma dei quadrati delle $n + 1$ soluzioni θ_i , che si abbia cioè

$$\sum_i^{0 \dots n} \theta_i^2 = \sum_i^{0 \dots n} \bar{\theta}_i^2 ?$$

Poniamo in questa ipotesi

$$(4) \quad \sum_i^{0 \dots n} \theta_i^2 = \sum_i^{0 \dots n} \bar{\theta}_i^2 = \varrho$$

ed inoltre introduciamo un angolo σ tale che:

$$(4^*) \quad \sum_i^{0 \dots n} \theta_i \bar{\theta}_i = \varrho \cos \sigma \quad (1).$$

Se prendiamo le corrispondenti formole (3):

$$\frac{\partial(\bar{\theta}_i + \theta_i)}{\partial u} = (\theta_i - \bar{\theta}_i) \frac{\partial \log R}{\partial u}$$

$$(i = 0, 1, \dots, n)$$

e le moltiplichiamo una prima volta per θ_i , una seconda per $\bar{\theta}_i$ indi sommiamo rispetto ad i da 0 a n , otteniamo

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial \varrho}{\partial u} + \sum_i^{0 \dots n} \theta_i \frac{\partial \bar{\theta}_i}{\partial u} &= \varrho(1 - \cos \sigma) \frac{\partial \log R}{\partial u} \\ \frac{1}{2} \frac{\partial \varrho}{\partial u} + \sum_i^{0 \dots n} \bar{\theta}_i \frac{\partial \theta_i}{\partial u} &= -\varrho(1 - \cos \sigma) \frac{\partial \log R}{\partial u} \end{aligned} \right.$$

e queste sommate ci danno

$$(5) \quad \frac{\partial(\varrho \cos \sigma)}{\partial u} = -\frac{\partial \varrho}{\partial u}$$

(1) Nell'ipotesi di funzioni e formole reali l'angolo σ sarà pure reale.

Similmente procedendo sulle seconde equazioni (3)

$$\frac{\partial(\bar{\theta}_i - \theta_i)}{\partial v} = -(\theta_i + \bar{\theta}_i) \frac{\partial \log R}{\partial v},$$

deduciamo le due

$$\begin{cases} \sum_i^{0\dots n} \theta_i \frac{\partial \bar{\theta}_i}{\partial v} - \frac{1}{2} \frac{\partial \varrho}{\partial v} = -\varrho(1 + \cos \sigma) \frac{\partial \log R}{\partial v} \\ -\sum_i^{0\dots n} \bar{\theta}_i \frac{\partial \theta_i}{\partial v} + \frac{1}{2} \frac{\partial \varrho}{\partial v} = -\varrho(1 + \cos \sigma) \frac{\partial \log R}{\partial v} \end{cases}$$

e sottraendo

$$(5^*) \quad \frac{\partial(\varrho \cos \sigma)}{\partial v} = \frac{\partial \varrho}{\partial v}.$$

Dalle (5), (5*) deduciamo

$$\frac{\partial^2 \varrho}{\partial u \partial v} = 0,$$

indi

$$\varrho = U + V,$$

essendo U una funzione della sola u , V della sola v . Le equazioni stesse danno poi

$$\frac{\partial(\varrho \cos \sigma)}{\partial u} = -U', \quad \frac{\partial(\varrho \cos \sigma)}{\partial v} = V',$$

gli apici indicando derivate, e integrando si ha per $\cos \sigma$ la formola

$$(6) \quad \cos \sigma = \frac{V - U + 2h}{U + V},$$

dove h indica una costante arbitraria. Insieme alla (6) conviene tenere presenti le equivalenti

$$(6^*) \quad 1 - \cos \sigma = \frac{2(U - h)}{U + V}, \quad 1 + \cos \sigma = \frac{2(V + h)}{U + V}.$$

Vediamo dunque intanto che: *se la trasformazione di Moutard conserva la somma dei quadrati delle $n+1$ soluzioni $\theta_0, \theta_1, \dots, \theta_n$, questa somma ha necessariamente la forma*

$$(7) \quad \sum_i^{0\dots n} \theta_i^2 = U + V.$$

Quando una tale relazione sia verificata diremo, con Guichard, che

$$\theta_0, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n$$

formano un gruppo di soluzioni quadratiche della equazione di Moutard.

Le trasformazioni cercate possono dunque aver luogo soltanto per equazioni di Moutard dotate di gruppi di soluzioni quadratiche, che vengano trasformati in altri gruppi di soluzioni quadratiche delle nuove equazioni.

Questi risultati preliminari conducono a proporre il problema generale seguente:

A) *Data un'equazione (1) di Moutard con un gruppo $(\theta_0, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n)$ di $n+1$ soluzioni quadratiche, per le quali adunque*

$$\theta_0^2 + \theta_1^2 + \dots + \theta_n^2 = U + V,$$

trovare tutte le trasformate contigue di Moutard, la somma dei quadrati delle cui soluzioni corrispondenti

$$\bar{\theta}_0, \bar{\theta}_1, \dots, \bar{\theta}_n$$

conserva il medesimo valore $U + V$.

In questa Nota daremo la soluzione completa di questo problema e dimostreremo che esistono in effetto ∞^n tali trasformate contigue di Moutard. La loro ricerca dipende dall'integrazione di un sistema completamente integrabile di equazioni ai differenziali totali per n funzioni incognite, ossia dall'integrazione di equazioni differenziali ordinarie. Questo sistema possiede poi una notevole proprietà che semplifica grandemente, come si vedrà, l'applicazione successiva del processo di trasformazione.

2. Prima di procedere alla risoluzione del nostro problema A) sarà opportuno indicarne il significato geometrico pei casi più semplici di $n=2$, $n=3$ ⁽¹⁾.

Le equazioni di Moutard con gruppi di soluzioni quadratiche si presentano in effetto in vari problemi di geometria infinitesimale. Il primo e più semplice caso è quello delle equazioni di Moutard dotate di un gruppo di tre soluzioni quadratiche $\theta_0, \theta_1, \theta_2$ tali che $\theta_0^2 + \theta_1^2 + \theta_2^2 = 1$, riducendosi qui le funzioni U, V a costanti. La ricerca di queste equazioni equivale perfettamente a quella delle superficie pseudosferiche (di curvatura costante negativa) e la nota teoria delle trasformazioni di queste superficie risolve pel caso attuale il problema A), dimostrando che una tale equazione di Moutard possiede ∞^2 trasformate contigue della medesima specie, conformemente alla proprietà generale enunciata alla fine del n. 1.

Rimanendo ancora nel caso $n=2$, ma supponendo ora che U, V non siano più costanti, la ricerca delle equazioni di Moutard dotate di un gruppo

(1) Il caso $n=1$ è d'immediata risoluzione e non occorre insistervi.

di tre soluzioni quadratiche $\theta_0, \theta_1, \theta_2$ corrisponde a due problemi geometrici fra loro equivalenti e cioè:

1° alla costruzione di quelle congruenze rettilinee le cui due falde focali si corrispondono per linee assintotiche ed hanno in punti corrispondenti eguale curvatura,

2° alla ricerca di quelle superficie sulle quali esiste un sistema coniugato di linee che si conserva coniugato in una deformazione continua della superficie, ossia, come si dice brevemente, alla ricerca delle superficie con un sistema coniugato *persistente*.

Le questioni geometriche ora indicate furono da me trattate in una Memoria del 1890 ⁽¹⁾ e si trovano riportate nel 2° volume delle mie *Lezioni di geometria differenziale* (pag. 74 e segg.).

Così pel caso $n=2$ il problema A) era già completamente risoluto dalle indicate ricerche.

Anche per il caso seguente $n=3$ il corrispondente problema della ricerca delle equazioni di Moutard con un gruppo di *quattro* soluzioni quadratiche $\theta_0, \theta_1, \theta_2, \theta_3$, tali cioè che sia

$$\theta_0^2 + \theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_3^2 = U + V,$$

ammette una notevole interpretazione geometrica, analoga alla precedente. Esso equivale alla ricerca delle superficie deformabili con sistema coniugato persistente *nello spazio ellittico*, o spazio di curvatura costante positiva. In particolare, quando le funzioni U, V si riducono a costanti, abbiamo le *superficie di Voss* dello spazio ellittico, cioè le superficie di questo spazio dotate di un doppio sistema coniugato di linee geodetiche. Un altro aspetto geometrico del problema stesso risulta dalle ricerche di Schur sulle varietà a tre dimensioni dello spazio euclideo a quattro dimensioni deformabili con continuità entro questo spazio ⁽²⁾. Come Schur dimostrò, il problema di trovare le ipersuperficie deformabili entro l' S_4 euclideo equivale appunto alla ricerca delle superficie con sistema coniugato persistente dello spazio ellittico a tre dimensioni, e si traduce dunque anch'esso nella ricerca delle equazioni di Moutard con gruppi di *quattro* soluzioni quadratiche. Le ricerche geometriche ora appena indicate in questa breve Nota verranno sviluppate in una mia Memoria di prossima pubblicazione negli Atti della Società dei XL.

(1) *Sopra alcune nuove classi di superficie e di sistemi tripli ortogonali*. Annali di matematica. serie 2^a, t. 18.

(2) È ben noto che in generale entro lo spazio euclideo ad n dimensioni, appena $n > 3$, le varietà ad $n-1$ dimensioni (ipersuperficie) sono *indeformabili* (v. *Lezioni ecc.*, vol. I, pag. 465).

Infine dobbiamo dire che il sig. Guichard, nelle sue belle ricerche: *Sur les systèmes orthogonaux et les systèmes cycliques* ⁽¹⁾, particolarmente nell'ultima Memoria del 1903, si è occupato diffusamente delle equazioni di Moutard con gruppi di soluzioni quadratiche e ne ha fatto conoscere varie interessanti proprietà.

3. Proseguendo ora l'analisi iniziata al n. 1, supponiamo che l'equazione (1) di Moutard possenga il gruppo di $n + 1$ soluzioni quadratiche

$$\theta_0, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n$$

legate dalla relazione

$$\theta_0^2 + \theta_1^2 + \theta_2^2 + \dots + \theta_n^2 = U + V.$$

Se facciamo nella (1) un cambiamento proporzionale di funzione incognita ponendo

$$(8) \quad x = \frac{\theta}{\sqrt{U + V}},$$

la (1) diventa

$$(9) \quad \frac{\partial^2 x}{\partial u \partial v} + \frac{V'}{2(U + V)} \frac{\partial x}{\partial u} + \frac{U'}{2(U + V)} \frac{\partial x}{\partial v} + Fx = 0,$$

avendo posto

$$(10) \quad F = -M - \frac{U' V'}{4(U + V)^2}.$$

Indicando con x_0, x_1, \dots, x_n le soluzioni della (9) corrispondenti alle $\theta_0, \theta_1, \dots, \theta_n$ della (1), sicchè

$$x_i = \frac{\theta_i}{\sqrt{U + V}} \quad (i = 0, 1, \dots, n),$$

avremo

$$\sum_i^{0 \dots n} x_i^2 = x_0^2 + x_1^2 + \dots + x_n^2 = 1,$$

indi

$$\sum_i^{0 \dots n} x_i \frac{\partial x_i}{\partial u} = 0, \quad \sum_i^{0 \dots n} x_i \frac{\partial x_i}{\partial v} = 0,$$

$$\sum_i^{0 \dots n} x_i \frac{\partial^2 x_i}{\partial u \partial v} = - \sum_i^{0 \dots n} \frac{\partial x_i}{\partial u} \frac{\partial x_i}{\partial v}.$$

Dopo ciò se moltiplichiamo la relazione

$$\frac{\partial^2 x_i}{\partial u \partial v} + \frac{V'}{2(U + V)} \frac{\partial x_i}{\partial u} + \frac{U'}{2(U + V)} \frac{\partial x_i}{\partial v} + Fx_i = 0$$

⁽¹⁾ Annales de l'École Normale Supérieure, t. XIV (1897), t. XV (1898) e t. XX (1903).

per x_i e sommiamo da $i = 0$ a $i = n$, ne deduciamo quest'altra espressione di F :

$$(11) \quad F = \sum_i^{0 \dots n} \frac{\partial x_i}{\partial u} \frac{\partial x_i}{\partial v}.$$

Ciò premesso, costruiamo un determinante *ortogonale* d'ordine $n + 1$:

$$A = \begin{vmatrix} x_0 & x_1 & \dots & x_n \\ x_0^{(1)} & x_1^{(1)} & \dots & x_n^{(1)} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_0^{(n)} & x_1^{(n)} & \dots & x_n^{(n)} \end{vmatrix},$$

la cui prima riga è costituita dalle soluzioni x_0, x_1, \dots, x_n della (9) e le altre da elementi $x_i^{(\lambda)}$, funzioni di u, v , scelti in guisa da formare il quadro di una sostituzione ortogonale, ma del resto arbitrari. Per uniformità di notazione indicheremo anche la prima riga di A con

$$x_0^{(0)}, x_1^{(0)}, \dots, x_n^{(0)},$$

sicchè per convenzione $x_i^{(0)} = x_i$.

Così avremo le relazioni

$$(12) \quad \sum_{\lambda}^{0 \dots n} x_{\lambda}^{(i)} x_{\lambda}^{(k)} = \varepsilon_{ik} \quad (i, k = 0, 1, \dots, n).$$

denotando ε_{ik} l'unità se $i = k$, e lo zero per $i \neq k$. Insieme alle (12) sussisteranno anche le formole corrispondenti per colonne:

$$(12^*) \quad \sum_{\lambda}^{0 \dots n} x_i^{(\lambda)} x_k^{(\lambda)} = \varepsilon_{ik} \quad (i, k = 0, 1, \dots, n).$$

Ora è ben noto, e risulta da considerazioni elementari, che le derivate rapporto ad u, v di ciascun elemento di A si esprimono linearmente ed omogeneamente per gli elementi della medesima colonna, con coefficienti che rimangono gli stessi per tutte le colonne. Questi coefficienti, che si dicono opportunamente le *rotazioni* relative a A , sono dati dalle formole:

$$(13) \quad \begin{cases} p_{ik} = \sum_{\lambda}^{0 \dots n} x_{\lambda}^{(k)} \frac{\partial x_{\lambda}^{(i)}}{\partial u} = - \sum_{\lambda}^{0 \dots n} x_{\lambda}^{(i)} \frac{\partial x_{\lambda}^{(k)}}{\partial u} \\ q_{ik} = \sum_{\lambda}^{0 \dots n} x_{\lambda}^{(k)} \frac{\partial x_{\lambda}^{(i)}}{\partial v} = - \sum_{\lambda}^{0 \dots n} x_{\lambda}^{(i)} \frac{\partial x_{\lambda}^{(k)}}{\partial v} \end{cases}$$

Ne risultano le formole

$$p_{ki} = -p_{ik} \quad , \quad q_{ki} = -q_{ik} \quad ,$$

indi $p_{ii} = 0$, $q_{ii} = 0$.

Introdotte le rotazioni, le indicate formole per le derivate degli elementi di \mathcal{A} si scrivono:

$$(I) \quad \frac{\partial x_{\lambda}^{(i)}}{\partial u} = \sum_k^{0 \dots n} p_{ik} x_{\lambda}^{(k)} \quad , \quad \frac{\partial x_{\lambda}^{(i)}}{\partial v} = \sum_k^{0 \dots n} q_{ik} x_{\lambda}^{(k)} .$$

$$(i, \lambda = 0, 1, \dots, n).$$

Le rotazioni p_{ik} , q_{ik} soddisfano poi alle relazioni differenziali seguenti, che sono le condizioni d'integrabilità per le (1):

$$(II) \quad \frac{\partial p_{ik}}{\partial v} - \frac{\partial q_{ik}}{\partial u} = \sum_l^{0 \dots n} (p_{lk} q_{il} - q_{lk} p_{il}) .$$

Queste sono relazioni generali a cui soddisfanno le rotazioni in ogni determinante ortogonale, ma nel caso nostro sussistono di più le seguenti:

$$(III) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial p_{ok}}{\partial v} = -\frac{V'}{2(U+V)} p_{ok} - \frac{U'}{2(U+V)} q_{ok} + \sum_l^{0 \dots n} p_{ol} q_{kl} \\ \frac{\partial q_{ok}}{\partial u} = -\frac{V'}{2(U+V)} p_{ok} - \frac{U'}{2(U+V)} q_{ok} + \sum_l^{0 \dots n} q_{ol} p_{kl} , \end{array} \right.$$

le quali dipendono dal fatto che nel caso attuale gli elementi della prima riga in \mathcal{A} sono soluzioni della (9).

4. Preparate così le formole fondamentali, veniamo alla nostra ricerca supponendo che sia R una tale soluzione delle (1) da trasformare $\theta_0, \theta_1, \dots, \theta_n$ in un nuovo gruppo $\bar{\theta}_0, \bar{\theta}_1, \dots, \bar{\theta}_n$ di soluzioni quadratiche della (2), tali che sia

$$\sum_i^{0 \dots n} \bar{\theta}_i^2 = \sum_i^{0 \dots n} \theta_i^2 = U + V .$$

Sussisteranno le relazioni:

$$(14) \quad \frac{\partial(\bar{\theta}_i + \theta_i)}{\partial u} = (\theta_i - \bar{\theta}_i) \frac{\partial \log R}{\partial u} \quad , \quad \frac{\partial(\bar{\theta}_i - \theta_i)}{\partial v} = -(\theta_i + \bar{\theta}_i) \frac{\partial \log R}{\partial v}$$

$$(i = 0, 1, \dots, n) ,$$

e posto

$$\sum_i^{0\dots n} \theta_i \bar{\theta}_i = (U + V) \cos \sigma,$$

per quanto si è visto al n. 1, avremo per l'angolo σ le formole (6), (6*).

In armonia colla (8) poniamo inoltre

$$\bar{x}_i^{(0)} = \bar{x}_i = \frac{\bar{\theta}_i}{\sqrt{U + V}},$$

ed avremo

$$(15) \quad \sum_i^{0\dots n} \bar{x}_i^{(0)2} = 1 \quad , \quad \sum_i^{0\dots n} x_i^{(0)} \bar{x}_i^{(0)} = \cos \sigma.$$

A causa di queste relazioni potremo determinare n tali funzioni

$$\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$$

di u, v che sussistano le $n + 1$ relazioni

$$(16) \quad \bar{x}_i^{(0)} = \cos \sigma x_i^{(0)} + \sum_k^{1\dots n} \lambda_k x_i^{(k)}$$

$$(i = 0, 1, 2, \dots, n),$$

dove le λ dovranno inoltre essere legate dalla relazione quadratica

$$(17) \quad \sum_k^{1\dots n} \lambda_k^2 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \dots + \lambda_n^2 = \sin^2 \sigma.$$

Dopo ciò vediamo che la soluzione più generale del nostro problema A) si otterrà cercando di determinare le $n + 1$ funzioni incognite

$$\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n, R$$

di u, v in guisa: 1° che sia soddisfatta la (17); 2° R sia una soluzione della (1); 3° risultino soddisfatte le relazioni:

$$(18) \quad \begin{cases} \frac{\partial \bar{x}_i^{(0)}}{\partial u} + \frac{\partial x_i^{(0)}}{\partial u} = (x_i^{(0)} - \bar{x}_i^{(0)}) \frac{\partial \log R}{\partial u} - \frac{U'}{2(U + V)} (x_i^{(0)} + \bar{x}_i^{(0)}) \\ \frac{\partial \bar{x}_i^{(0)}}{\partial v} - \frac{\partial x_i^{(0)}}{\partial v} = -(x_i^{(0)} + \bar{x}_i^{(0)}) \frac{\partial \log R}{\partial v} - \frac{V'}{2(U + V)} (\bar{x}_i^{(0)} - x_i^{(0)}). \end{cases}$$

Ora se deriviamo le (16) rapporto ad u, v , utilizzando le formole del numero precedente, troviamo:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \bar{x}_i^{(0)}}{\partial u} &= \frac{\partial \cos \sigma}{\partial u} x_i^{(0)} + \cos \sigma \sum_k^{1 \dots n} p_{ok} x_i^{(k)} + \sum_k^{1 \dots n} \frac{\partial \lambda_k}{\partial u} x_i^{(k)} + \\ &\quad + \sum_j^{1 \dots n} \lambda_j \sum_k^{0 \dots n} p_{jk} x_i^{(k)} \\ \frac{\partial \bar{x}_i^{(0)}}{\partial v} &= \frac{\partial \cos \sigma}{\partial v} x_i^{(0)} + \cos \sigma \sum_k^{1 \dots n} q_{ok} x_i^{(k)} + \sum_k^{1 \dots n} \frac{\partial \lambda_k}{\partial v} x_i^{(k)} + \\ &\quad + \sum_j^{1 \dots n} \lambda_j \sum_k^{0 \dots n} q_{jk} x_i^{(k)}. \end{aligned} \right.$$

Sostituiamo nelle (18) questi valori di $\frac{\partial \bar{x}_i^{(0)}}{\partial u}$, $\frac{\partial \bar{x}_i^{(0)}}{\partial v}$ e per le derivate di $x_i^{(0)}$ i valori che seguono dalle (14). Ciascuna delle (18) dà così luogo ad $n+1$ relazioni lineari omogenee in

$$x_i^{(0)}, x_i^{(1)}, \dots, x_i^{(n)}$$

con coefficienti indipendenti dall'indice i . Queste relazioni, essendo $\Delta \neq 0$, debbono dunque risolversi in altrettante identità.

5. L'uguagliare a zero i coefficienti di $x_i^{(0)}$ nelle due relazioni (18) così calcolate porge le due equazioni:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \cos \sigma}{\partial u} + \sum_j^{1 \dots n} p_{jo} \lambda_j &= (1 - \cos \sigma) \frac{\partial \log R}{\partial u} - \frac{U'}{2(U+V)} (1 + \cos \sigma) \\ \frac{\partial \cos \sigma}{\partial v} + \sum_j^{1 \dots n} q_{jo} \lambda_j &= -(1 + \cos \sigma) \frac{\partial \log R}{\partial v} + \frac{V'}{2(U+V)} (1 - \cos \sigma), \end{aligned} \right.$$

le quali, essendo

$$\frac{\partial \cos \sigma}{\partial u} = -\frac{U'}{U+V} (1 + \cos \sigma), \quad \frac{\partial \cos \sigma}{\partial v} = \frac{V'}{U+V} (1 - \cos \sigma),$$

si scrivono:

$$(19) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \log R}{\partial u} &= -\frac{U'}{2(U+V)} \frac{1 + \cos \sigma}{1 - \cos \sigma} + \sum_j^{1 \dots n} \frac{p_{jo} \lambda_j}{1 - \cos \sigma} \\ \frac{\partial \log R}{\partial v} &= -\frac{V'}{2(U+V)} \frac{1 - \cos \sigma}{1 + \cos \sigma} - \sum_j^{1 \dots n} \frac{q_{jo} \lambda_j}{1 + \cos \sigma} \end{aligned} \right.$$

e determinano R con una quadratura, note che siano le λ .

Ora se eguagliamo a zero il coefficiente di $x_i^{(k)}$ ($k = 1, 2, \dots, n$) nelle due relazioni (18), troviamo le seguenti:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \lambda_k}{\partial u} + (1 + \cos \sigma) p_{ok} + \sum_j^{1 \dots n} p_{jk} \lambda_j &= - \left(\frac{\partial \log R}{\partial u} + \frac{U'}{2(U + V)} \right) \lambda_k \\ \frac{\partial \lambda_k}{\partial v} - (1 - \cos \sigma) q_{ok} + \sum_j^{1 \dots n} q_{jk} \lambda_j &= - \left(\frac{\partial \log R}{\partial v} + \frac{V'}{2(U + V)} \right) \lambda_k. \end{aligned} \right.$$

Eliminandone colle (19) le derivate di $\log R$, abbiamo le formole definitive:

$$(20) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \lambda_k}{\partial u} &= - (1 + \cos \sigma) p_{ok} - \sum_j^{1 \dots n} p_{jk} \lambda_j + \\ &\quad + \left(\frac{U'}{U + V} \frac{\cos \sigma}{1 - \cos \sigma} - \sum_j^{1 \dots n} \frac{p_{jo} \lambda_j}{1 - \cos \sigma} \right) \cdot \lambda_k \\ \frac{\partial \lambda_k}{\partial v} &= (1 - \cos \sigma) q_{ok} - \sum_j^{1 \dots n} q_{jk} \lambda_j + \\ &\quad + \left(- \frac{V'}{U + V} \frac{\cos \sigma}{1 + \cos \sigma} + \sum_j^{1 \dots n} \frac{q_{jo} \lambda_j}{1 + \cos \sigma} \right) \cdot \lambda_k \\ &\quad k = 1, 2, \dots, n. \end{aligned} \right.$$

Così abbiamo ottenuto per le funzioni incognite $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ il sistema (20) di equazioni ai differenziali totali pel quale, con opportuni calcoli, si trovano verificate le proprietà seguenti:

a) le condizioni d'integrabilità sono *identicamente* soddisfatte, a causa delle relazioni (II), (III) per le rotazioni;

b) l'equazione in termini finiti (17), derivata rapporto ad u, v , conduce ad equazioni che sono conseguenze della (17) e delle (20) stesse.

Ne risulta che possiamo soddisfare tutte le nostre equazioni per le λ restando arbitrari, per un sistema iniziale (u_0, v_0) di valori di u, v , i valori iniziali delle λ , purchè vincolati dalla (17). Così, computando anche h che figura in $\cos \sigma$, si introducono precisamente n costanti arbitrarie.

D'altra parte, una volta determinate le λ in guisa da soddisfare al sistema (17), (20), si vede che le due equazioni (19) sono compatibili e la funzione R , così determinata con una quadratura, risulta in effetto una soluzione dell'equazione (1) di Moutard.

Abbiamo così stabilito il risultato finale che avevamo in vista:

Un'equazione di Moutard con un gruppo di $n + 1$ soluzioni quadratiche $\theta_0, \theta_1, \dots, \theta_n$ possiede ∞^n trasformate contigue di Moutard della

stessa specie, per le quali rimane la stessa la somma dei quadrati delle $n+1$ soluzioni corrispondenti $\bar{\theta}_0, \bar{\theta}_1, \dots, \bar{\theta}_n$.

Quanto al problema di costruire effettivamente queste ∞^n trasformate, esso dipende dall'integrazione del sistema (20) di equazioni differenziali simultanee in cui i secondi membri sono funzioni quadratiche delle λ . Nel caso particolare $n=2$, di cui già abbiamo detto il significato geometrico (n. 2), ponendo

$$\lambda_1 = \text{sen } \sigma \cos \varphi, \quad \lambda_2 = \text{sen } \sigma \sin \varphi$$

si ha per l'unica incognita $\text{tg } \frac{1}{2} \varphi$ un'equazione del tipo di Riccati che si integra con quadrature appena noto un integrale particolare.

6. Ma pur rimanendo nel caso di n qualunque, ove le teorie generali nulla ci apprendono rispetto alla effettiva integrazione del sistema (20), possiamo stabilire una notevole proprietà del sistema stesso dimostrando che:

Se per l'equazione di Moutard primitiva (1) il sistema (20) si sa integrare completamente, sono senz'altro integrati in termini finiti i sistemi differenziali analoghi per le equazioni di Moutard trasformate della primitiva.

Tale proprietà dipende dal seguente teorema di permutabilità, di cui mi limito qui a dare l'enunciato colle formole relative:

Se ad un'equazione E di Moutard col gruppo di soluzioni quadratiche $(\theta_0, \theta_1, \dots, \theta_n)$ sono contigue due equazioni trasformate E', E'' coi rispettivi gruppi corrispondenti $(\theta'_0, \theta'_1, \dots, \theta'_n)$, $(\theta''_0, \theta''_1, \dots, \theta''_n)$, esiste una quarta equazione \bar{E} di Moutard, univocamente determinata, contigua, come E, ad E', E'' dotata di un corrispondente gruppo $(\bar{\theta}_0, \bar{\theta}_1, \dots, \bar{\theta}_n)$ di soluzioni quadratiche. Note E, E', E'' e i relativi gruppi di soluzioni quadratiche, il gruppo $\bar{\theta}_0, \bar{\theta}_1, \dots, \bar{\theta}_n$ corrispondente per la \bar{E} si calcola in termini finiti.

Resta che diamo le effettive formole per calcolare le $\bar{\theta}_i$ ($i=0, 1, \dots, n$). Indichiamo per ciò con σ' il valore dell'angolo σ nel passaggio da E ad E' e con

$$\lambda'_0, \lambda'_1, \dots, \lambda'_n$$

i corrispondenti valori di $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ e così $\sigma'', \lambda''_1, \lambda''_2, \lambda''_n$ abbiano un significato analogo pel passaggio da E ad E''. Le formole richieste si scrivono semplicemente:

$$\bar{\theta}_i = \theta_i + \frac{\cos \sigma' - \cos \sigma''}{\sum_k \lambda'_k \lambda''_k + \cos \sigma' \cos \sigma'' - 1} (\theta'_i - \theta''_i)$$

$$(i = 0, 1, 2, \dots, n).$$

Si osserverà che quando $\cos \sigma' = \cos \sigma''$ ($k' = k''$), ed in questo caso soltanto, la quarta equazione \bar{E} coincide colla primitiva.

Matematica. — *Sulle equazioni differenziali per i risultanti e discriminanti di forme binarie.* Nota del Corrispondente ERNESTO PASCAL.

Le equazioni differenziali cui soddisfanno i risultanti e discriminanti di forme binarie furono trovate e studiate da moltissimo tempo da Brioschi, (*Crelle*, 53, pag. 372; *Ann. di Mat.* (1), t. II, 1859, pag. 82; v. *Opere Matem.*, t. I, pag. 377); da Faà di Bruno, (*Crelle*, 54, pag. 283); da Gordan, (*Gött. Nach.*, 1870, pag. 427, per il caso degli ordini disuguali); da Noether, (v. Faà di Bruno-Walter, *Einleitung in die Theor. d. bin. Formen*, Leipzig, 1881, pag. 427).

Lo scopo di questa Nota è di esporre qualche nuova considerazione, che non mi sembra priva di eleganza e di interesse, relativamente ad un metodo di ricerca di tali equazioni, le quali ottengo dopo aver determinato una certa serie di trasformazioni per le quali il risultante resta invariato.

L'ultima parte della Nota è dedicata alla ricerca del modo di dedurre le equazioni differenziali per il discriminante da quelle per il risultante, deduzione che non si trova in alcuno dei sunnominati autori, e che non è così naturale ed agevole quanto potrebbe suppersi a prima vista.

1. Supponiamo prima le due binarie dello stesso ordine:

$$f = a_x^n, \quad \varphi = b_x^n = p_{1x} p_{2x} \dots p_{nx}$$

Il risultante R è espresso simbolicamente da:

$$(1) \quad R = (ap_1)^n (a'p_2)^n \dots (a^{n-1} p_n)^n$$

essendo a, a', \dots simboli, fra loro equivalenti, della f .

Introduciamo ora la forma (di Cayley):

$$(2) \quad \begin{aligned} F &= \frac{f(x) \varphi(y) - \varphi(x) f(y)}{(xy)} \\ &= \sum_{i,j=0}^{n-1} c_{ij} x_1^{n-1-i} x_2^i y_1^{n-1-j} y_2^j, \quad (c_{ij} = c_{ji}) \\ &= \sum_{i=0}^{n-1} u_i x_1^{n-1-i} x_2^i \end{aligned}$$

essendo:

$$(3) \quad u_i = \sum_{j=0}^{n-1} c_{ij} y_1^{n-1-j} y_2^j$$

I coefficienti c sono formati in modo razionale ed intero mediante quelli di f e φ , e il loro determinante è, come si sa (v. Gordan, *Math. Ann.* III, pag. 355; Clebsch, *Th. d. bin. alg. Formen*, Leipzig, 1872, pag. 79), il risultante di f e φ .

Il risultante R_1 di F e φ si ottiene ponendo in F , in luogo delle x , i coefficienti di ciascuno dei fattori lineari di φ , cioè le p , e indi moltiplicando fra loro i risultati così ottenuti; si ha:

$$(4) \quad \begin{aligned} R_1 &= \frac{(ap_1)^n b_y^n}{p_{1y}} \cdot \frac{(a'p_2)^n b'_y{}^n}{p_{2y}} \cdot \dots \\ &= R \cdot [\varphi(y)]^{n-1} \end{aligned}$$

Sieno ora z_1, z_2 dei parametri arbitrari, e consideriamo le due forme (nelle x):

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} f_1 &= \frac{(xz) F}{\varphi(y)} + \frac{\varphi(x) f(y)}{\varphi(y)} = \\ &= \frac{1}{\varphi(y)} \left\{ (xz) \sum_{i=0}^{n-1} u_i(y) x_1^{n-1-i} x_2^i + f(y) \varphi(x) \right\} \\ \varphi_1 &= \sqrt[n]{\frac{\varphi(y)}{\varphi(z)}} \varphi(x) \end{aligned} \right.$$

le quali sono anche di ordine n (nelle x) come f e φ , e diventano, come è facile riconoscere, rispettivamente eguali a f e φ per $z=y$.

Esse soddisfanno alla notevole proprietà, che il loro risultante è lo stesso di quello di f e φ , cioè R .

Ciò si vede subito ponendo in f_1 in luogo delle x , i coefficienti di ciascuno dei fattori lineari di φ_1 , che sono gli stessi di quelli di φ , e indi moltiplicando fra loro gli n risultati ottenuti e moltiplicando infine per la n^{ma} potenza del fattore costante pel quale φ_1 differisce da φ , cioè per $\frac{\varphi(y)}{\varphi(z)}$.

Abbiamo dunque il seguente importante risultato del quale ci serviremo per la ricerca delle richieste equazioni differenziali:

Il risultante di due binarie f e φ :

$$\begin{aligned} f &= \sum_{i=0}^n a_i x_1^{n-i} x_2^i \\ \varphi &= \sum_{i=0}^n b_i x_1^{n-i} x_2^i \end{aligned}$$

non muta, se a queste due forme si sostituiscono rispettivamente f_1 e φ_1 ,

cioè esso è una tal formazione di a_i, b_i , che non muta se a questi coefficienti si sostituiscono rispettivamente gli altri:

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} a'_i = \frac{1}{\varphi(y)} \left\{ z_2 u_i(y) - z_1 u_{i-1}(y) + b_i f(y) \right\} \\ b'_i = \sqrt[n]{\frac{\varphi(y)}{\varphi(z)}} \cdot b_i \end{array} \right.$$

dipendenti dai parametri arbitrari y_1, y_2, z_1, z_2 , e che per $z=y$ diventano rispettivamente gli antichi a_i, b_i . (È bene notare che nelle prime delle (6), le u_n, u_{-1} devono però intendersi zero).

In sostanza: le (6) rappresentano una serie di trasformazioni dei coefficienti a, b , delle due binarie, fra le quali è compresa anche la trasformazione identica, e per le quali il risultante resta invariato.

Questa curiosa proprietà è quella donde prendono origine le equazioni differenziali caratteristiche per il risultante.

Ed infatti, per i principj elementari della teoria delle trasformazioni, si deduce allora che R deve restare inalterato per la trasformazione infinitesima della serie, cioè, considerando le z come parametri, per la trasformazione in cui le z differiscono dalle y per quantità infinitesime, e perciò R deve soddisfare ad un'equazione differenziale del tipo:

$$(7) \quad \sum_i A_i \frac{\partial R}{\partial a_i} + \sum B_i \frac{\partial R}{\partial b_i} = 0$$

in cui A_i, B_i sono le derivate, per $z=y$, dei coefficienti trasformati a'_i, b'_i rispetto a z_1 , ovvero rispetto a z_2 . Si hanno così due equazioni che, contenendo gli altri parametri arbitrari y , si scindono in più altre.

Calcolando le dette derivate, e ponendovi $z=y$, si hanno le formole:

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial a'_{i+1}}{\partial z_1} = -\frac{u_i(y)}{\varphi(y)}, \quad \frac{\partial a'_i}{\partial z_2} = \frac{u_i(y)}{\varphi(y)} \\ \left(\frac{\partial b'_i}{\partial z_1} \right)_{z=y} = -\frac{1}{n} b_i \frac{\partial \varphi(y)}{\partial y_1}, \quad \left(\frac{\partial b'_i}{\partial z_2} \right)_{z=y} = -\frac{1}{n} b_i \frac{\partial \varphi(y)}{\partial y_2} \end{array} \right.$$

onde, sostituendo in (7) tali valori e tenendo conto della omogeneità di R nei coefficienti di φ , si hanno le due equazioni:

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=0}^{n-1} u_i(y) \frac{\partial R}{\partial a_{i+1}} = -R \frac{\partial \varphi(y)}{\partial y_1} \\ \sum_{i=0}^{n-1} u_i(y) \frac{\partial R}{\partial a_i} = +R \frac{\partial \varphi(y)}{\partial y_2} \end{array} \right.$$

le quali comprendono appunto quelle di Brioschi, stante l'arbitrarietà delle y (v. p. es. Faà di Bruno-Walter, op. cit., pag. 276) ⁽¹⁾. Scambiando poi f con φ si hanno le altre note formole.

2. Potrebbe credersi che, oltre le equazioni (9), se ne possano trovare delle altre in modo simile, e solo immaginando che i parametri delle trasformazioni (6) sieno le y e non le z , e quindi costruendo le derivate di a'_i, b'_i rispetto a y_1 o y_2 , e non rispetto a z_1 o z_2 , e poi ponendo $y = z$.

Ma è utile osservare che le equazioni che così vengono ad ottenersi non sono che conseguenze delle stesse (9). Ed infatti, eseguendo le derivate, si ha:

$$\begin{aligned} \frac{\partial a'_i}{\partial y_1} &= \frac{1}{\varphi(y)} \left\{ z_2 \frac{\partial u_i(y)}{\partial y_1} - z_1 \frac{\partial u_{i-1}(y)}{\partial y_1} + b_i \frac{\partial f(y)}{\partial y_1} \right\} - \\ &\quad - \frac{1}{\varphi^2(y)} \left\{ z_2 u_i(y) - z_1 u_{i-1}(y) + b_i f(y) \right\} \frac{\partial \varphi(y)}{\partial y_1} \\ \frac{\partial b'_i}{\partial y_1} &= \frac{1}{n} b_i \varphi(y)^{\frac{1}{n}-1} \varphi(z)^{-\frac{1}{n}} \frac{\partial \varphi(y)}{\partial y_1} \end{aligned}$$

e ponendo $y = z$, sostituendo i valori ottenuti in luogo delle A, B , nella formola (7), e osservando che per la *proprietà combinante* è:

$$\sum b_i \frac{\partial R}{\partial a_i} = 0,$$

si ha:

$$\begin{aligned} (10) \quad \sum_i \frac{\partial R}{\partial a_i} \left\{ \left(z_2 \frac{\partial u_i(z)}{\partial z_1} - z_1 \frac{\partial u_{i-1}(z)}{\partial z_1} \right) \varphi(z) - (z_2 u_i - z_1 u_{i-1}) \frac{\partial \varphi(z)}{\partial z_1} \right\} + \\ + R \frac{\partial \varphi}{\partial z_1} \varphi(z) = 0 \end{aligned}$$

e questa equazione è una conseguenza delle (9): infatti moltiplicando le (9) per y_1, y_2 e sottraendo si ha:

$$\sum_i (y_2 u_i - y_1 u_{i-1}) \frac{\partial R}{\partial a_i} = n R \varphi(y);$$

inoltre derivando le stesse rispetto a y_1 , moltiplicando per y_1, y_2 e sottraendo, si ha:

$$\sum \left(y_2 \frac{\partial u_i}{\partial y_1} - y_1 \frac{\partial u_{i-1}}{\partial y_1} \right) \frac{\partial R}{\partial a_i} = (n-1) R \frac{\partial \varphi}{\partial y_1}$$

e da questa e dalla precedente, e mutando y in z , si ha appunto la (10).

⁽¹⁾ La diversità del segno dei secondi membri dipende solo dal fatto che i coefficienti c_{ij} adoperati da Faà di Bruno, o da altri, sono di segno contrario a quelli da noi introdotti.

3. Il metodo adoperato di sopra, si adatta anche al caso in cui gli ordini delle due forme sieno fra loro diversi.

Sia la φ di ordine $m < n$; formiamo allora, in luogo della F data dalla (2), la seguente (v. Gordan, *Math. Ann.* III, pag. 395):

$$(11) \quad F = \frac{a_x^n b_y^m - b_x^m a_x^{n-m} a_y^m}{(xy)}$$

Costruendo le due forme (nelle x)

$$(12) \quad \begin{cases} f_1 = \frac{(xz) F}{\varphi(y)} + \frac{\varphi(x)}{\varphi(y)} \mathcal{A}_{xy}^m f(x) \\ \varphi_1 = \sqrt[n]{\frac{\varphi(y)}{\varphi(z)}} \cdot \varphi(x) \end{cases}$$

dove con \mathcal{A}_{xy}^m si intende la operazione di polare m^{ma} operata fra le variabili x e y , cioè con $\mathcal{A}_{xy}^m f(x)$ si intende la espressione $a_x^{n-m} a_y^m$, si trova, come sopra, che il risultante di queste è lo stesso di quello di f e φ ; onde operando come nel § 1, si trovano le medesime equazioni differenziali (9), dove però le u hanno naturalmente un diverso significato, e propriamente quello che a loro viene dal considerare la (11) invece della (2).

4. Le precedenti equazioni differenziali per il risultante di due forme presuppongono naturalmente che i coefficienti a, b di queste sieno fra loro *indipendenti*. Ora considerando il discriminante Δ di una forma come il risultante delle due derivate prime di questa, si ha invece il caso che le due forme, di cui si deve calcolare il risultante, non hanno coefficienti fra loro indipendenti; non possono quindi *sens'altro* dedursi le equazioni differenziali del discriminante da quelle del risultante, per una ragione che il calcolo che qui segue mostrerà limpidamente.

Gli autori che si sono fin qui occupati di questo soggetto, hanno preferito sempre dedurre *direttamente* le equazioni differenziali pel discriminante; mi sembra pertanto interessante vedere con quale procedimento può superarsi la difficoltà cui abbiamo accennato.

Immaginando due forme di ordine $n - 1$ coi coefficienti a, b , le equazioni per il risultante sono (paragonando i coefficienti delle medesime potenze delle y al primo e secondo membro delle (9)):

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} \sum_{k=0}^{n-2} c_{ik} \frac{\partial R}{\partial a_{k+1}} &= -(n-i-1) b_i R \\ \sum_{k=0}^{n-2} c_{ik} \frac{\partial R}{\partial b_k} &= -(i+1) a_{i+1} R \end{aligned} \right. \quad (i = 0, 1, \dots, n-2)$$

Se ora le due forme sono le derivate di una forma f di ordine n , i coefficienti a, b , saranno espressi mediante i coefficienti g di f colle formole:

$$(14) \quad \begin{cases} a_i = \frac{n-i}{n} g_i \\ b_{i-1} = \frac{i}{n} g_i \end{cases}$$

e sostituendo tali valori in R , questa diventa il discriminante \mathcal{A} di f , e si ha:

$$(15) \quad \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial g_{k+1}} = \frac{n-k-1}{n} \frac{\partial R}{\partial a_{k+1}} + \frac{k+1}{n} \frac{\partial R}{\partial b_k} \quad (k=0, 1, \dots, n-2)$$

donde:

$$(16) \quad \sum_{k=0}^{n-2} \frac{n-k-1}{n} c_{ik} \frac{\partial R}{\partial a_{k+1}} + \sum_{k=0}^{n-2} \frac{k+1}{n} c_{ik} \frac{\partial R}{\partial b_k} = \sum_{k=0}^{n-2} c_{ik} \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial g_{k+1}}$$

Se nei secondi membri delle (13) in luogo di a, b , poniamo i valori (14) e per R poniamo \mathcal{A} , si hanno (facendo variare i da 0 ad $n-2$) $2(n-1)$ equazioni lineari nelle derivate di R , e colla (16) si hanno in tutto $2(n-1)+1$ equazioni dalle quali possono eliminarsi le $2(n-1)$ derivate di R rispetto ad $a_1, \dots, a_{n-1}, b_0, \dots, b_{n-2}$. Si ha così il determinante:

$$\begin{vmatrix} c_{0,0} & \dots & c_{0,n-2} & 0 & \dots & 0 & -\frac{(n-1) \cdot 1}{n} g_1 \mathcal{A} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{n-2,0} & \dots & c_{n-2,n-2} & 0 & \dots & 0 & -\frac{1 \cdot (n-1)}{n} g_{n-1} \mathcal{A} \\ 0 & \dots & 0 & c_{0,0} & \dots & c_{0,n-2} & -\frac{(n-1) \cdot 1}{n} g_1 \mathcal{A} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & c_{n-2,0} & \dots & c_{n-2,n-2} & -\frac{1 \cdot (n-1)}{n} g_{n-1} \mathcal{A} \\ \frac{n-1}{n} c_{i0} & \dots & \frac{1}{n} c_{i,n-2} & \frac{1}{n} c_{i0} & \dots & \frac{n-1}{n} c_{i,n-2} & \sum_{k=0}^{n-2} c_{ik} \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial g_{k+1}} \end{vmatrix} = 0$$

Sottraggiamo ora dall'ultima linea la $(i+1)^{\text{ma}}$ e indi dalla n^{ma} linea sottraggiamo la 1^{a} , dalla $(n+1)^{\text{ma}}$ la 2^{a} , e così di seguito; infine alla 1^{a}

colonna sommiamo la n^{ma} , alla 2^{a} la $(n+1)^{\text{ma}}$, ecc. Così facendo otteniamo il determinante:

$$\begin{vmatrix} c_{0,0} & \dots & c_{0,n-2} & 0 & \dots & 0 & -\frac{(n-1) \cdot 1}{n} g_1 \mathcal{A} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{n-2,0} & \dots & c_{n-2,n-2} & 0 & \dots & 0 & -\frac{1 \cdot (n-1)}{n} g_{n-1} \mathcal{A} \\ 0 & \dots & 0 & c_{0,0} & \dots & c_{0,n-2} & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & c_{n-2,0} & \dots & c_{n-2,n-2} & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \frac{1}{n} c_{i,0} & \frac{n-1}{n} c_{i,n-2} & \sum_{k=0}^{n-2} c_{ik} \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial g_{k+1}} + \frac{(n-i-1)(i+1)}{n} g_{i+1} \mathcal{A} & \end{vmatrix} = 0$$

Sviluppando questo determinante secondo gli elementi dell'ultima colonna, si riconosce che i coefficienti di $g_1 \dots g_{n-1}$ sono tutti zero, e quindi la precedente equazione si riduce semplicemente a

$$(17) \quad \sum_{k=0}^{n-2} c_{ik} \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial g_{k+1}} = - \frac{(n-i-1)(i+1)}{n} g_{i+1} \mathcal{A}$$

che è infatti una delle note equazioni per il discriminante (v. p. es. Faà di Bruno-Walter, op. cit., pag. 282, in cui si tenga conto del diverso significato delle g , e si osservi inoltre che le nostre c sono eguali e di segno contrario a quelle ivi adoperate).

Fisica. — *Sulla catodo-luminescenza dei cristalli.* Nota del dott. A. POCHETTINO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

In un'appendice ad una Memoria di W. Crookes, pubblicata nelle Phil. Trans. Roy. Soc. London, 1879, il prof. Maskelyne, dando notizia dei risultati di alcune sue esperienze sulla catodo-luminescenza di alcuni cristalli, riferisce che la luminescenza eccitata nello Smeraldo, nella Calamina e nel Zircone dai raggi catodici apparisce polarizzata, e cioè che viene eccitata della luce le cui vibrazioni si compiono parallelamente all'asse della massima elasticità ottica del cristallo; molti altri cristalli da lui studiati diedero luminescenza affatto priva di tracce di polarizzazione.

Io ho voluto estendere queste ricerche ad un numero più grande di minerali, e mi permetto di dare qui qualche notizia preliminare sui risultati *qualitativi* delle mie esperienze.

In queste ricerche ho fatto sempre uso di un tubo a vuoto costruito analogamente ad un tubo Braun, solo di dimensioni notevolmente minori; la estremità del tubo opposta al catodo era chiusa con un tappo di vetro smerigliato e per assicurare meglio una chiusura perfetta, veniva per di più immersa in una vaschetta di mercurio. Nel mezzo del tappo di vetro nell'interno del tubo era saldato un bastoncino sottile di vetro anch'esso, sulla cui estremità con un po' di cera veniva fissato il cristallo nell'orientazione voluta. Il pennello di raggi catodici, uscente dal diaframma forato della disposizione Braun, si poteva far battere sul punto voluto del cristallo spostando opportunamente un magnete in vicinanza del tubo; questo veniva lasciato sempre in comunicazione colla pompa a mercurio per poter riparare con rapidità alla eventuale emissione d'aria per parte del minerale cementato e veniva eccitato da un rocchetto d'induzione da 5 cm. di scintilla.

Ogni osservazione si conduceva così:

Dopo un'accurata lavatura in alcool o in etere, si fissava il cristallo sul gambo di vetro nel tubo per modo che la faccia da cementare venisse a trovarsi disposta all'incirca normale all'asse del tubo; si faceva quindi il vuoto fino a che compariva abbastanza vivace la luminescenza da studiare, quindi, lasciando continuare lentamente il funzionamento della pompa a mercurio si studiava con un Nicol la luce emessa sia inclinando variamente il Nicol sul piano della faccia del cristallo, sia spostandolo intorno al tubo a vuoto. Per alcuni cristalli, dalle faccie ben sviluppate, queste operazioni vennero ripetute anche fissando il cristallo nel tubo per modo che il fascio catodico colpisse obliquamente la faccia da studiare.

I risultati ottenuti sono i seguenti. L'orientazione dei cristalli è quella del Miller.

Sistema dimetrico.

1. *Fosgenite*. — Venne esaminato un bel cristallo trasparente, con lucentezza grassa, di colore grigio-bruno chiaro; diede una luminescenza bleu-giallastra di media intensità, piuttosto difficile ad ottenersi, scomparsa istantaneamente dopo cessati i raggi catodici eccitatori. Vennero studiate le seguenti faccie: due della forma $\{210\}$; una della forma $\{001\}$ e una della forma $\{211\}$; la luce emessa dalla faccia $\{001\}$ non presentò traccia alcuna di polarizzazione; quasi completamente polarizzata si svelò invece la luce emessa dalle altre faccie; per estinguerla occorreva disporre la diagonale minore del prisma analizzatore normalmente all'asse z del cristallo e ciò comunque si osservasse il minerale.

2. *Scheelite*. — Di questo minerale ebbi a disposizione quattro cristalli: del primo semitrasparente, con lucentezza grassa e colore giallo-griastro chiaro esaminai le otto faccie $\{111\}$; così per il secondo più trasparente del primo, ma dello stesso colore; del terzo, quasi opaco, con lucen-

tezza più viva, colore bruno, esaminai otto faccie della forma $\{111\}$, poi quattro faccie della forma $\{302\}$ e una faccia di $\{635\}$; del quarto campione infine, quasi opaco anch'esso, di colore giallo-grigiastro scuro, esaminai quattro faccie della forma $\{111\}$. Tutti i cristalli diedero una luminescenza vivissima e molto facile ad ottenersi, di colore bleu, scompaente istantaneamente. Su tutte le faccie su ricordate la luminescenza è nettamente polarizzata, e per estinguerla occorre disporre la diagonale minore del prisma analizzatore normalmente all'asse z del cristallo comunque lo si osservasse.

Uno di questi cristalli, il secondo, venne anche, in un altro tubo appositamente costruito, studiato alla temperatura dell'aria liquida; in queste condizioni la luminescenza diventa molto più vivace, rimane polarizzata nello stesso modo e può durare fino a 10 secondi dopo cessati i raggi catodici eccitanti.

3. *Wulfenite*. — Vennero studiati tre cristalli tabulari, ben formati e simili presentanti distinte faccie delle forme $\{001\}$ ed $\{113\}$; tutti e tre i cristalli sono trasparenti, lucenti (specialmente sulle faccie della forma $\{001\}$) e di colore rosso-giallastro. La luminescenza è di color verde, abbastanza viva, molto difficile ad ottenersi e scompaente istantaneamente. La luce emessa dalle faccie della forma $\{001\}$ non presentava traccia alcuna di polarizzazione; parzialmente polarizzata invece era quella emessa dalle faccie della forma $\{113\}$; per estinguerla occorre disporre la diagonale minore del Nicol parallelamente all'asse z .

4. *Anatasio*. — Ho potuto disporre di un bellissimo esemplare limitato dalle otto faccie della forma $\{111\}$ e dalle due della forma $\{001\}$, quasi opaco con appena qualche traccia di trasparenza sugli spigoli, di colore nero molto lucente. Dà una luminescenza molto vivace, colore verde brillante, scompaente istantaneamente. La luce emessa dalle faccie della forma $\{001\}$ non presenta tracce di polarizzazione; luce polarizzata quasi totalmente emettono le faccie $\{111\}$ e per estinguerla occorre disporre la diagonale minore del Nicol analizzatore parallelamente all'asse z .

5. *Zircone*. — Vennero esaminati due esemplari presentanti le forme $\{111\}$, $\{110\}$, $\{100\}$; ambedue danno una luminescenza vivace, facile ad ottenersi e leggermente permanente, in un esemplare di colore giallastro, nell'altro di colore bleu-giallastro. La luce emessa dalle faccie dei prismi $\{100\}$, $\{110\}$ e dell'ottaedro $\{111\}$ è polarizzata quasi completamente, per estinguerla occorre disporre la diagonale minore dell'analizzatore parallelamente all'asse z .

6. *Idocrasio*. — Cristallo di colore verde-giallastro scuro, presentante le forme $\{001\}$, $\{111\}$, $\{110\}$; dà una luminescenza debolissima, molto difficile ad ottenersi, scompaente istantaneamente di colore rosso-vino bleuastro. La luce emessa dalle faccie della forma $\{001\}$ non è affatto polarizzata, quella dalle faccie della forma $\{111\}$ è leggermente polarizzata, nettamente polarizzata è infine quella dalle faccie della forma $\{110\}$; per estinguere questa

luce occorre disporre la diagonale minore dell'analizzatore parallelamente all'asse z .

Sistema romboedrico.

1. *Calcite*. — Vennero esaminati tre esemplari, tutti e tre romboedri di sfaldatura $\{100\}$. Tutti presentano una luminescenza rosso-aranciata, vivissima, facile ad ottenersi e permanente fino a 30 secondi dopo la cessazione dei raggi catodici eccitanti; la luce emessa venne trovata completamente priva di polarizzazione.

2. *Cabasite*. — Romboedro $\{100\}$ incolore, trasparente, tutto sfaldato nell'interno fino ad assumere un colore biancastro. La luminescenza eccitata in questo minerale è verde-bleuastro, difficilissima ad ottenersi, debole e non presenta tracce di polarizzazione.

Sistema esagonale.

1. *Apatite*. — Ho potuto avere a mia disposizione tre campioni di questo minerale: nel primo di colore leggermente verdastro, trasparente potei esaminare le due faccie della forma $\{111\}$, quattro faccie della forma $\{01\bar{1}\}$, e due della $\{100\}$; nel secondo di color verdastro, molto ricco di faccie, esaminai faccie delle forme $\{111\}$, $\{100\}$, $\{120\}$, $\{231\}$, $\{3\bar{1}\bar{2}\}$, $\{01\bar{1}\}$, $\{2\bar{1}\bar{1}\}$; nel terzo, di colore verde molto scuro, faccie delle forme $\{111\}$ e $\{100\}$. In tutti e tre i cristalli si ha su tutte le faccie una luminescenza molto viva, che sparisce istantaneamente al cessare dei raggi catodici, di colore giallo-verdastro, facile ad ottenersi. La luce emessa dalle faccie della forma $\{111\}$ non presenta tracce di polarizzazione quasi totale sulle faccie delle forme $\{01\bar{1}\}$ e $\{2\bar{1}\bar{1}\}$, parziale nelle altre in tal modo che per estinguerla occorre disporre la diagonale minore dell'analizzatore parallelamente all'asse del primo esagono.

2. *Corindone*. — Vennero sottoposti ai raggi catodici tre esemplari diversi: il primo di colore rosa, latteo nel centro, rosso vinato alla periferia con faccie delle forme $\{111\}$, $\{01\bar{1}\}$, $\{100\}$, dà una luminescenza rosso-scarlatta, vivacissima, istantanea, facile ad ottenersi; il secondo di colore azzurro, trasparente, con le faccie delle forme $\{111\}$, $\{01\bar{1}\}$, $\{15\bar{3}\}$, dà luminescenza rossa, poco vivace e difficile ad ottenersi, istantanea; il terzo di colore verde scurissimo, poco trasparente, possiede le due faccie della forma $\{111\}$, e le sei della $\{01\bar{1}\}$, dà ancora una luminescenza rossa, ma molto debole e difficilissima ad ottenersi. La luce emessa da tutte le faccie studiate non presenta la minima traccia di polarizzazione, comunque sia stata eccitata e comunque osservata.

Sistema trimetrico.

1. *Cerussite*. — Vennero esaminati due cristalli: il primo di colore leggermente giallastro, trasparente presenta distinte faccie appartenenti alle forme $\{110\}$, $\{001\}$, $\{100\}$, $\{101\}$; il secondo incolore, trasparente presenta nette faccie delle forme $\{100\}$, $\{001\}$, $\{101\}$. Ambedue danno una luminescenza vivace, facile ad ottenersi, istantanea, di colore bleu-verdastro chiaro. La luce emessa dalle faccie della forma $\{001\}$ non presenta traccia alcuna di polarizzazione, le faccie della forma $\{101\}$ emettono luce debolmente polarizzata, quelle invece della $\{110\}$ e $\{100\}$ della luce quasi totalmente polarizzata, in modo che per estinguerla occorre disporre la diagonale minore dell'analizzatore parallelamente all'asse z .

2. *Aragonite*. — Cristallo trasparente, di colore leggerissimamente giallastro con ben distinte le faccie delle forme $\{100\}$, $\{110\}$ e $\{101\}$. Luminescenza di colore bleuastro, poco vivace, istantanea, difficile molto ad ottenersi. La luce emessa dalle faccie $\{101\}$ è debolmente polarizzata, quella invece emessa dalle faccie $\{100\}$ è nettamente polarizzata in modo che per estinguerla occorre disporre la diagonale minore del Nicol analizzatore parallelamente all'asse z . Un altro campione, quasi tabulare, del quale vennero studiate faccie delle forme $\{100\}$ e $\{110\}$, diede risultati assolutamente identici.

3. *Barite*. — Cristallo perfettamente trasparente, incolore, presentante faccie appartenenti alle forme $\{110\}$, $\{001\}$, $\{012\}$, $\{101\}$. Luminescenza non molto vivace, di colore violetto, istantanea e piuttosto difficile ad ottenersi. La luce emessa dalle faccie della forma $\{001\}$ non presenta tracce di polarizzazione, quella emessa dalle faccie della forma $\{012\}$ presentano polarizzazione parziale, quasi totale invece quella emessa dalle faccie della forma $\{110\}$; per estinguere questa luce occorre disporre la diagonale minore dell'analizzatore normalmente all'asse z .

4. *Anglesite*. — Cristallo perfettamente trasparente ed incolore presentante nettamente distinte faccie appartenenti alle forme $\{001\}$, $\{101\}$, $\{012\}$, $\{014\}$. Esso dà una luminescenza vivace, che scompare istantaneamente, difficile ad ottenersi, di colore violetto, non presentante, su tutte le faccie, traccia alcuna di polarizzazione. Un secondo campione, quasi identico al primo diede gli stessi risultati.

Sistema monoclinico.

1. *Ortose*. — Campione geminato secondo la legge di Baveno, presenta faccie appartenenti alle forme $\{001\}$, $\{101\}$, $\{111\}$, $\{110\}$ per ciascun individuo; tutte sono ben levigate, di colore bianco leggermente rosato. Dà una

luminescenza vivacissima, molto facile ad ottenersi, colore roseo-giallastro, permanente per circa 5 secondi dopo la cessazione dei raggi catodici eccitanti. La luce emessa da tutte queste faccie non presenta alcuna traccia di polarizzazione.

Mi è parso poi non del tutto privo d'interesse l'istituire qualche esperienza su corpi isotropi, resi anisotropi artificialmente; per ora le mie ricerche si sono limitate ai tre seguenti casi, ma mi propongo di estenderle in seguito ad altri corpi e in altre condizioni.

1. *Vetro compresso.* — Venne studiato un piccolo parallelepipedo di vetro a piombo; esso fu introdotto nel tubo stretto fra le guancie di una piccola morsa d'acciaio. Si ebbe una luminescenza di colore bleu, debolissima, difficile ad ottenersi e scomparsa istantaneamente, polarizzata parzialmente; per estinguerla occorreva disporre il Nicol analizzatore per modo che la sua diagonale minore fosse normale alla direzione della compressione.

2. *Vetro flesso.* — Da una lamina di vetro da coprioggetti venne tagliata una esile strisciolina, la quale venne flessa e così fissata con ceralacca su una forcilla d'ebanite nell'interno del tubo a vuoto. Si ebbe una luminescenza verde, vivace, facile ad ottenersi, istantanea e polarizzata quasi totalmente; per estinguerla occorreva disporre la diagonale minore dell'analizzatore parallelamente all'asse deformato della lamina.

3. *Para stirata.* — Da una lamina di para solida erta $\frac{1}{2}$ millimetro venne tagliata una striscia larga 5 millimetri, la quale venne fissata, fortemente stirata su uno speciale sostegno di ebanite. Si ottenne così una luminescenza debole, facile ad ottenersi, di colore bleu, nettamente polarizzata per modo che per estinguerla occorreva disporre la diagonale minore dell'analizzatore parallelamente all'asse di stiramento.

Riassumendo potremo dunque dire:

1. Ogni minerale capace di diventare luminoso sotto l'influenza dei raggi catodici, emette luce di un colore caratteristico, il quale per minerali appartenenti alla stessa specie è indipendente dal colore naturale del cristallo cimentato. In alcuni corpi il colore della catodo luminescenza è identico a quello della luce di fluorescenza in essi eccitata dalla luce ordinaria, come per esempio nella Calcite e nell'Apatite, in altri come nella Fosgenite nell'Idocrasio e nella Cerussite è simile, in altri infine come nella Arragonite assolutamente diverso. La durata di questa luminescenza dopo cessati i raggi catodici è diversa nei vari minerali, abbastanza rimarchevole nella Calcite e nell'Ortose. L'eccitazione della catodo-luminescenza non è ugualmente facile nei vari corpi, molto facilmente si ottiene nella Scheelite, Apatite ed Anatasio.

II. Questa luminescenza non è in alcuno dei corpi da me studiati completamente polarizzata; in alcuni: Ortose, Anglesite, Corindone, Cabasite e Calcite non presenta addirittura traccia alcuna di polarizzazione.

III. L'inclinazione della faccia rispetto al fascio catodico eccitante non altera le modalità qualitative del fenomeno studiato.

IV. L'orientazione del piano di polarizzazione non è la stessa nei cristalli dimetrici ed esagonali, rispetto all'asse principale di simmetria; così per estinguere la parte polarizzata della luce emessa occorre disporre la diagonale minore dell'analizzatore:

parallelamente all'asse principale, nella Wulfenite, Anatasio, Idocrasio ed Apatite.

normalmente all'asse z nella Fosgenite, Scheelite, Zircone.

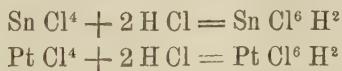
V. Un'anisotropia prodotta artificialmente in un corpo amorfo produce una polarizzazione più o meno parziale della sua catodo-luminescenza, per estinguere la parte polarizzata di questa occorre disporre la diagonale minore dell'analizzatore parallelamente alla direzione di trazione e normalmente alla direzione di compressione.

Mi è grato dovere il ringraziare il prof. R. Meli, l'ing. E. Mattiolo e più specialmente il prof. A. Sella per la cortesia colla quale vollero porre a mia disposizione i minerali su cui ho potuto eseguire queste ricerche.

Chimica. — *Contributo allo studio dei composti stannici* ⁽¹⁾.

Nota di I. BELLUCCI e N. PARRAVANO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Degna di nota è l'analogia che regna fra i composti che il cloruro stannico Sn Cl_4 ed il cloruro platinico Pt Cl_4 formano unendosi a due molecole di acido cloridrico, cioè fra gli acidi clorostannico e cloroplatinico:



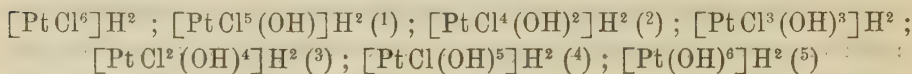
Questi due acidi che posseggono entrambi sei molecole di acqua di cristallizzazione danno origine a due serie di sali, i clorostannati ed i cloroplatinati, i cui sali di potassio ($\text{Sn Cl}^6 \text{K}^2$, $\text{Pt Cl}^6 \text{K}^2$) sono stati studiati dal lato cristallografico e trovati isomorfi ⁽²⁾.

L'acido clorostannico e così i clorostannati non sono stati però oggetto di quei numerosi ed estesi studî con i quali, sotto diversi aspetti, si sono invece presi di mira l'acido cloroplatinico ed i cloroplatinati. Intendiamo

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

(2) Rammelsberg, Hand. der Kristallogr.-physik. Chemie, 1881, 280.

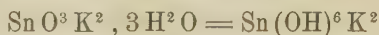
con ciò più specialmente riferirci ai lavori compiuti molto recentemente con cui si è venuta affermando l'esistenza di una serie di acidi che partendo dall'acido esacloroplatinico $(\text{PtCl}^6)\text{H}^2$, per sostituzione graduale degli atomi di cloro di questo con ossidrili, giunge fino all'acido esa-ossi-platinico $(\text{Pt}(\text{OH})^6)\text{H}^2$:



serie che ormai può dirsi completa e che offre nella chimica minerale il primo esempio di questa facoltà che chiameremo *alogenica* dell'ossidrile $(\text{OH})'$ di poter sostituire altrettanti atomi di alogeno formando col metallo una serie di anioni o misti (clorurati ed ossidrilati), ovvero anche soltanto ossidrilati (es. $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{H}^2$).

E può ben dirsi da quanto finora si conosce circa l'acido esa-ossi-platinico che l'anione $[\text{Pt}(\text{OH})^6]''$ offre una stabilità certamente eguale a quella dell'anione $[\text{PtCl}^6]''$, ed anzi in altri casi che si riferiscono allo stagno, come vedremo, può bene affermarsi che la forma ossidrilata $[\text{R}(\text{OH})^6]''$ presenta una stabilità molto più notevole della forma clorurata $[\text{RCl}^6]''$, quasi-chè l'ossidrile possenga una maggiore attitudine alogenica di quella del cloro nel formare anioni complessi stabili.

È appunto in riguardo a tale serie di composti ossidrilati che derivano dall'acido cloroplatinico PtCl^6H^2 che noi abbiamo creduto opportuno di prendere in esame sotto lo stesso punto di vista l'acido clorostannico SnCl^6H^2 , mossi a ciò non solo dalla grande analogia di costituzione esistente tra questi due acidi e dall'isomorfismo del loro sale potassico, ma ancor più dal fatto che il platinato di potassio $\text{Pt}(\text{OH})^6\text{K}^2$ è stato pure trovato isomorfo ⁽⁶⁾ con lo stannato di potassio $\text{SnO}^3\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ noto da moltissimo tempo. Ciò faceva supporre a priori che anche allo stannato di potassio, ed in genere agli stannati, spettasse la formola $\text{Sn}(\text{OH})^6\text{K}^2$:



ipotesi che si avvantaggiava con l'esistenza anche di piombati del tipo $\text{PbO}^3\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ egualmente riferibili all'acido cloropiombico $(\text{PbCl}^6)\text{H}^2$, ovverosia ai cloropiombati $(\text{PbCl}^6)\text{X}'_2$.

Il fatto di questa estesa coincidenza negli stannati e piombati di tre molecole di acqua, unito a quello dell'isomorfismo degli stannati con i pla-

(1) Miolati e Bellucci, Zeitschr. anorg. Chemie, 26, 209 (1901).

(2) Miolati, Zeitschr. anorg. Chemie, 22, 445 (1900).

(3) Miolati e Pendini, Zeitschr. anorg. Chemie, 33, 254 (1903).

(4) Bellucci, Gazz. Chim. Ital., 33, 134 (1903).

(5) Bellucci, Rendic. Accad. Lincei, 12, 635 (2° sem.; 1903).

(6) Ibid.

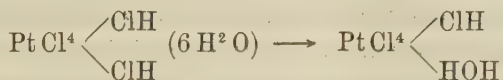
tinati ed a molti caratteri chimici degli stannati che parlavano di per sè stessi in favore della nuova interpretazione $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$ ci indussero ad intraprendere, come abbiamo detto, uno studio prima sull'acido clorostannico, poco o nulla finora conosciuto, mantenendolo in paragone con l'acido cloroplatinico e seguendo l'indirizzo di ricerche sopra accennato, e poi sugli stannati. Mentre le ricerche sull'acido clorostannico ci hanno messo in evidenza la limitatissima stabilità dell'azione $[\text{SnCl}^6]''$, lo studio degli stannati ci ha portato alla conclusione, che sembraci di aver posto fuor di ogni dubbio, che ad essi in luogo della formola $\text{SnO}^3\text{X}'_2, 3\text{H}^2\text{O}$, fin qui a loro assegnata, spetta invece la formola $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$, in base a molteplici fatti di cui estesamente ci occuperemo nella relativa parte sperimentale.

Esponiamo anzitutto in questa Nota la parte sperimentale relativa all'acido clorostannico, ed in una Nota successiva quel che riguarda la costituzione degli stannati.

Parte sperimentale.

I. Raffronto tra gli acidi cloroplatinico e clorostannico.

Perfetta, come si è detto, è l'analogia che offrono in rapporto alla loro composizione i due acidi cloroplatinico $\text{PtCl}^6\text{H}^2, 6\text{H}^2\text{O}$ e clorostannico $\text{SnCl}^6\text{H}^2, 6\text{H}^2\text{O}$ descritto il primo da Weber ⁽¹⁾ nel 1867, l'altro più recentemente da Engel ⁽²⁾ nel 1886. Tale apparente identità trova però un contrasto, ben più marcato di quello che poteva a priori suppersi, nel diverso grado di stabilità di questi due acidi. Numerose ricerche sono state eseguite per definire le condizioni in cui l'acido cloroplatinico $\text{PtCl}^6\text{H}^2, 6\text{H}^2\text{O}$ abbandona parzialmente o totalmente le due molecole d'acido cloridrico per ridursi in definitiva a cloruro platinico. È infatti noto ⁽³⁾ che mantenendo l'acido esacloroplatinico nel vuoto a 100° in presenza di potassa, esso perde una molecola di acido cloridrico, cui subentra una di acqua, dando l'acido pentacloroplatinico:



vale a dire l'acido bibasico $[\text{PtCl}^5(\text{OH})]\text{H}^2$ che rappresenta l'acido esacloroplatinico in cui un atomo di cloro è sostituito da un ossidrile. Ed è soltanto se si scalda a 170° nel vuoto ed in presenza di potassa che si arriva a far perdere all'acido esacloroplatinico due molecole di acido cloridrico ed a ridurlo a cloruro platinico anidro ⁽⁴⁾.

(1) Pogg. Ann., 131, 441.

(2) Compt. Rend., 103, 213.

(3) Pigéon, Ann. de chim. et phys., [7], 2, 443 (1894); Miolati e Bellucci, Zeitschr. anorg. Chemie, 26, 209 (1901).

(4) Pigéon (loc. cit.).

Circa la stabilità dell'acido clorostannico, in rapporto alla maggiore o minore facilità con cui esso elimina l'acido cloridrico per ridursi a cloruro stannico, non si conosce invece alcun dato sperimentale.

L'acido clorostannico fu da noi preparato col metodo di Seubert ⁽¹⁾ col quale si hanno eccellenti rendimenti. Ne fu verificato il punto di fusione che si trovò essere a 19°,5 (sec. Engel circa i 20°, sec. Seubert a 19°,2).

L'acido clorostannico si mantiene inalterato se si conserva in recipienti chiusi, nel mentre all'aria, anche all'ordinaria temperatura, come già ha notato Seubert (loc. cit.) vien perdendo lentamente acido cloridrico, discostandosi quindi a priori dal comportamento dell'acido cloroplatinico. Ci sembrò tuttavia di un certo interesse il vedere se questa perdita dell'acido cloridrico potesse anche per l'acido clorostannico, come per il cloroplatinico, limitarsi in speciali condizioni ad una sola molecola, ovvero si allontanassero addirittura tutte due le molecole e risultasse in definitiva cloruro stannico.

A tale scopo una certa quantità di ac. clorostannico $\text{Sn Cl}^6 \text{H}^2, 6 \text{H}^2 \text{O}$ fu mantenuta costantemente per più giorni nel vuoto in presenza di idrato di potassio, alla temperatura ordinaria. L'acido clorostannico si trasformò fin dal principio in un liquido denso, oleoso e dopo dodici giorni il rapporto tra lo stagno ed il cloro divenne costante e risultò $\frac{1 \text{ Sn}}{4 \text{ Cl}}$, vale a dire il composto si era ridotto a cloruro stannico. Questo lasciato poi a sè per molti giorni, entro recipiente a tappo smerigliato, si rapprese in un ammasso di piccoli cristalli splendenti, stabili all'aria, i quali sottoposti all'analisi dettero i seguenti risultati:

Sost. gram. 0,3712 \longrightarrow gram. 0,1585 Sn O^2 \longrightarrow gram. 0,6115 Ag Cl .
Riferendosi a 100 gr. di sostanza si ha:

| | Trovato | Calcolato per $\text{Sn Cl}^4, 5 \text{H}^2 \text{O}$ |
|----|---------|---|
| Sn | 33.59 | 33.82 |
| Cl | 40.52 | 40.47 |

vale a dire l'acido clorostannico $\text{Sn Cl}^6 \text{H}^2, 6 \text{H}^2 \text{O}$, alla temp. ordinaria, nel vuoto in presenza di potassa, si trasforma nell'idrato $\text{Sn Cl}^4, 5 \text{H}^2 \text{O}$ che è uno degli idrati noti del cloruro stannico, e vi si trasforma, per prove da noi fatte, *anche soltanto esposto all'aria*, in sottile strato, dopo circa tre mesi di tempo.

Non accenna adunque menomamente l'acido clorostannico a dare un composto stabile, analogo all'acido pentacloroplatinico $[\text{Pt Cl}^5(\text{OH})] \text{H}^2$.

Questa stabilità molto minore dell'acido clorostannico di fronte a quella del cloroplatinico, trova del resto una conferma continua nel comportamento generale di questi due acidi e dei loro sali relativi sul quale crediamo opportuno soffermarci un poco.

(¹) Berichte, 20, 793 (1887).

Così non siamo riusciti a titolare l'acido clorostannico $\text{Sn Cl}^6 \text{H}^2$ a mezzo degli alcali, adoperando come indicatore la fenolftaleina, mentre al contrario l'acido cloroplatinico $\text{Pt Cl}^6 \text{H}^2$, come è noto, funziona in tali condizioni da acido bibasico. Vari tentativi da noi eseguiti, sia operando in soluzioni acquose molto concentrate, sia acquoso-alcooliche, ci dimostrarono che non si riesce in alcun caso a fermare l'aggiunta dell'alcali in corrispondenza di due equivalenti e che la fenolftaleina non mostra il color rosso del suo sale se non quando si sono aggiunti sei equivalenti di idrato sodico, indicando che l'acido clorostannico va in tal caso soggetto a completa scissione molecolare ed idrolitica. Ed infatti dalle soluzioni acquose molto diluite (ad es.: N/32) di acido clorostannico comincia quasi subito anche a temperatura ordinaria a formarsi un abbondante precipitato di acido stannico.

Sebbene la fenolftaleina impiegata nel nostro caso sia, come è noto, un acido debolissimo, abbiám voluto provare se si riusciva a titolare l'acido clorostannico in rapporto alla sua bibasicità, prescindendo dall'impiego degli indicatori e ricorrendo al metodo di Kohlrausch, servendoci cioè della resistenza elettrica come indicatore, quantunque il parallelismo che sin qui si è sempre riscontrato fra le titolazioni di acidi eseguite da un lato con gli indicatori, dall'altro con la scorta delle variazioni della conducibilità elettrica, facessero a priori ritenere vano il tentativo.

Adoperammo a tal uopo una soluzione notevolmente concentrata di acido clorostannico, che conteneva gr. 0,1405 di acido per ogni cmc. (il titolo fu stabilito con dosaggi di stagno), cioè poco più diluita di una soluzione normale, la quale dovrebbe contenere gram. 0,1666 di acido per ogni cmc. Nel quadro qui sotto riportiamo i risultati ottenuti in tali determinazioni. La prima colonna si riferisce al numero di cmc. di Na OH N/10 aggiunti ogni singola volta ad un cmc. di soluzione dell'acido (con acqua si portava poi il volume a 25 cmc.), la colonna centrale contiene i valori delle conducibilità specifiche espresse in unità Siemens, (temp. del termostato = 25°C); nella terza colonna trovansi infine tradotti in quantità molecolari i cmc. aggiunti di Na OH sempre in relazione colla quantità fissa di acido clorostannico impiegata (gr. 0,1405).

| Cmc. N/10 Na OH | Conducib. specifiche | Molec. Na OH per 1 molec. $\text{Sn Cl}^6 \text{H}^2$ |
|--------------------------|----------------------|--|
| 0 | 34.22 | 0.000 |
| 1 | 32.83 | 0.237 |
| 2 | 31.61 | 0.474 |
| 3 | 30.32 | 0.711 |
| 4 | 28.92 | 0.948 |
| 5 | 27.50 | 1.185 |
| 6 | 26.31 | 1.422 |
| 7 | 24.91 | 1.659 |
| 8 | 23.92 | 1.896 |
| 9 | 22.43 | 2.133 |

Non fu possibile procedere oltre i nove cmc. nell'aggiunta dell'alcali, poichè la soluzione cominciava già a manifestare una notevole idrolisi per quanto si cercasse di eseguire le titolazioni con la massima rapidità possibile.

Per meglio porre in risalto i numeri ora riportati crediamo opportuno darne una rappresentazione grafica (fig. 1).

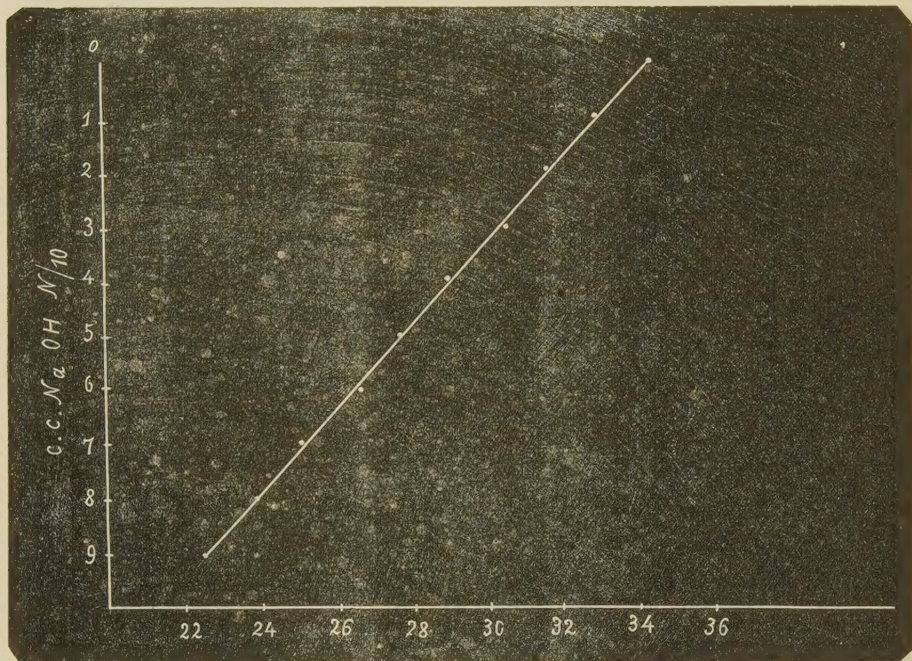


Fig. 1.

Conducibilità specifiche.

Notiamo anzitutto che un cmc. della soluzione di acido clorostannico impiegata avrebbe dovuto richiedere per la neutralizzazione cmc. 8.43 (= 2 molec.) di soluz. N/10 di Na OH. La linea che rappresenta le variazioni di conducibilità in funzione dell'alcali aggiunto non manifesta, come vedesi, a questo punto, alcun cambiamento di direzione, ma essa procede oltre nella neutralizzazione di altri equivalenti di cloro dimostrando che anche alla concentrazione relativamente forte cui fu operato l'acido clorostannico, si scinde molecularmente ed idroliticamente (come lo indicano i valori straordinariamente elevati delle conducibilità specifiche), rendendosi con ciò impossibile la sua titolazione.

L'acido cloroplatinico al contrario mostra in soluzione acquosa un comportamento di forte acido bibasico come risulta dal processo, che a quanto sappiamo non era ancora stato studiato, della sua neutralizzazione eseguita da noi parimenti col metodo Kohlrausch. A 5 cmc. di una soluzione, contenente gram. 0,01501 di acido cloroplatinico per ogni cmc., si aggiungevano

quantità ogni volta crescenti di Na OH N/40, riportando il volume a 25 cmc. Ecco i valori ottenuti:

| Cmc. Na OH N/40 | Conducib. specifiche | Molec. Na OH per 1 molec. Pt Cl ⁶ H ² |
|-----------------|----------------------|--|
| 0 | 3.92 | 0.000 |
| 1 | 3.69 | 0.135 |
| 2 | 3.50 | 0.270 |
| 4 | 3.07 | 0.540 |
| 6 | 2.71 | 0.810 |
| 7 | 2.49 | 0.945 |
| 8 | 2.26 | 1.080 |
| 10 | 1.85 | 1.350 |
| 12 | 1.42 | 1.620 |
| 13 | 1.28 | 1.755 |
| 14 | 1.18 | 1.890 |
| 15 | 1.16 | 2.025 |
| 16 | 1.26 | 2.160 |
| 18 | 1.45 | 2.430 |
| 20 | 1.66 | 2.700 |

Rappresentiamo graficamente i valori ottenuti (fig. 2). I 5 cmc. adoperati della soluzione platinica richiedevano per la neutralizzazione cmc. 14.73 di Na OH N/40 ($\equiv 2$ molec.). In questo punto infatti in cui avviene la formazione del sale neutro la conducibilità cessa di diminuire e la linea che rappresenta l'andamento della conducibilità mostra ivi, come vedesi, un cambiamento marcatissimo di direzione. Da ciò deducesi, come è noto, non solo che l'acido cloroplatinico PtCl^6H^2 esiste in soluzione acquosa come forte acido bibasico, ma che i suoi due atomi di idrogeno sono entrambi egualmente dissociati a simiglianza di quello che è stato trovato per l'acido solforico ⁽¹⁾ e per l'acido selenico ⁽²⁾, mostrando nel suo tipo complesso uno dei più alti gradi di stabilità.

Questo contrasto così rilevante nel grado di stabilità degli acidi clorostannico e cloroplatinico trova inoltre una grande conferma anche nel comportamento dei relativi sali. Così, a grande differenza del cloroplatinato di potassio PtCl^6K^2 che può essere lungamente bollito in soluzione acquosa senza che si alteri menomamente, il clorostannato di potassio SnCl^6K^2 , anche alla temperatura ordinaria, specie se in soluzioni diluite, si idrolizza subito: le soluzioni di questo assumono tosto una forte reazione acida e dopo qualche tempo si ha un abbondante precipitato di acido stannico. Con questa dissociazione molecolare ed idrolitica del clorostannato di potassio concorda il

(1) Whitney, Zeischr. phys. Chemie, 20, 45.

(2) Miolati e Mascetti, Gazz. Chim. Ital., 31, 111.

fatto che non ci è stato possibile dalle soluzioni acquose anche molto concentrate di questo sale ottenere per doppio scambio, con soluzioni metalliche, clorostannati insolubili. Mentre ciò è possibile, come è noto, partendo dal cloroplatinato potassico, il quale esiste in soluzioni acquose anche molto diluite normalmente dissociato, come lo mostrano i valori di conducibilità equivalente trovati da Walden ⁽¹⁾ per questo sale ($\lambda = 21,3$).

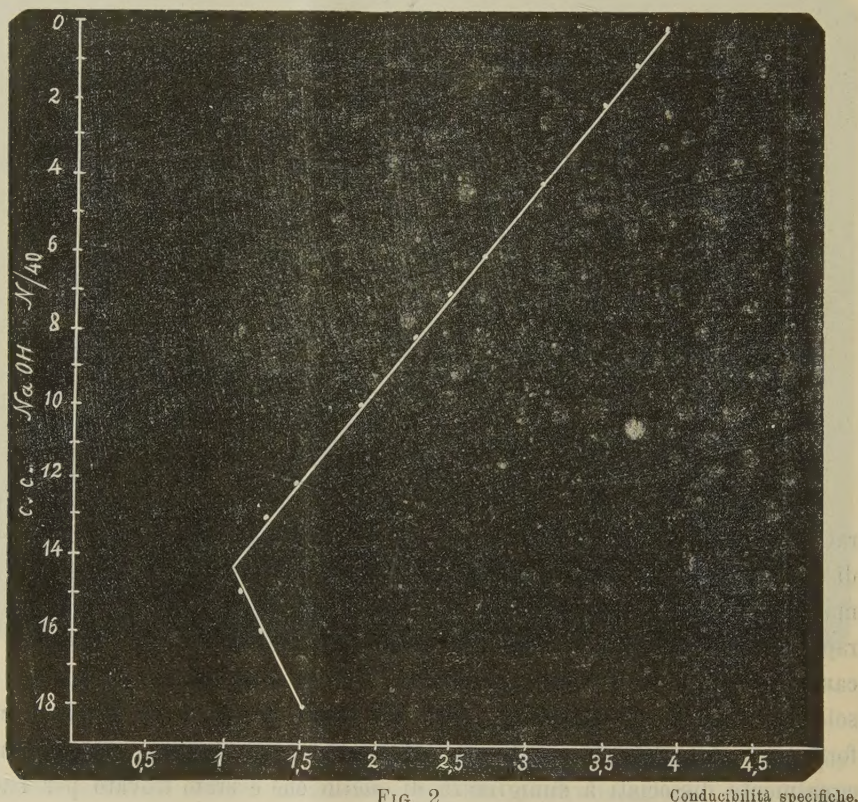


FIG. 2.

Conducibilità specifiche.

Volendo concludere su quanto sopra si è esposto devesi ammettere che sia l'acido clorostannico in confronto del cloroplatinico, sia i clorostannati in confronto dei cloroplatinati, in forte contrasto con la perfetta analogia che mostrano apparentemente nella loro costituzione, si presentano dal lato chimico nel loro comportamento generale con caratteri di stabilità così marcatamente diversi da dover ritenere debolissimo l'anione $(\text{Sn Cl}^6)''$ e da essere quasi indotti a riferire i composti clorostannici più al tipo dei composti molecolari Sn Cl^4 , 2 Cl X che a quello dei complessi. Ed è appunto in causa di questa tendenza così spiccata ai tipi salini doppi che non si rendono possibili, come si è visto, per l'acido clorostannico le sostituzioni degli atomi di cloro con ossidrili che nel caso del platino formano invece quella serie così completa di acidi, da noi esposta in principio di questa Nota.

⁽¹⁾ Zeitschr. phys. Chemie, 2, 78.